MARYAN SMOLUCHOWSKI

ATOMISTYKA WSPÓŁCZESNA

ODCZYT WYGŁOSZONY NA OGÓL. POSIEDZENIU XI. ZJAZDU LEKARZY I PRZYRODNIKÓW W KRAKOWIE

ODBITKA Z PAMIĘTNIKA XI. ZJ. LEK. I PRZYR.

MARYAN SMOLUCHOWSKI (Lwów).

Atomistyka współczesna.

Chcąc dać obraz atomistyki współczesnej, trzebaby przedstawić niemal całą fizykę i chemię, a po części i mineralogię. W tak krótkim referacie wypada się zatem ograniczyć na skreśleniu kilku głównych myśli przewodnich, mogących posłużyć do uporządkowania tego olbrzymiego materyału, a tylko pobieżnie poruszać można kwestye specyalne, jakkolwiek ciekawe i ważne.

Atomistykę podzielić można przedewszystkiem na atomistykę materyi i atomistykę elektryczności (czyli „elektronikę"). Może być, że z czasem zniknie ten podział. Wszak wiadomo, że obecnie panuje dążność wytłumaczenia właściwości charakterystycznej dla materyi, t. j. bezwładności, jako objawu sił elektrycznych. Doświadczenia Kaufmanna, Bucherera i Hupki nad uginaniem promieni β dowiodły, że przynajmniej znaczna część masy materyalnej elektronów jest pochodzenia elektrycznego. Wierzymy, że masa owych elektronów nie tylko częściowo ale w całości swej jest tylko pozorną, jest wytworem sił elektrycznych. Ale sądzimy tak raczej z powodu skłonności umysłu naszego do monizmu, niż z jakichś przyczyn konkretnych, albo wyrażając się ściślej, sądzimy tak dlatego, że obraz świata fizycznego upraszcza się nadzwyczajnie, jeżeli nie potrzeba przyjmować dwóch odrębnych rodzajów zjawisk: materyalnych i elektrycznych, tylko wszystko ostatecznie sprowadzać można do jednej substancyi zasadniczej: elektryczności. Co prawda, że i tak jeszcze daleko do jedności, gdyż obecnie w każdym razie jeszcze dwa zasadniczo różne rodzaje elektryczności przyjąć by trzeba: ujemny i dodatni. Ujemne elektrony dobrze znamy, ale wiele

mniej wiemy o dodatnich. Nie zdołano jeszcze skonstatować obecności cząstek dodatnich bez połączenia z masami atomowemi, tak, że wciąż jeszcze tylko tyle powiedzieć można: że najmniejsza cząstka dodatnio elektryczna jest atom (wodoru?) pozbawiony jednego ujemnego elektronu.

Ale bez względu na te spekulacye w każdym razie stwierdzić można, że pojęcie materyi zatrzyma i nadal swoją wartość i swój obręb zastosowania, tak samo jak pojęcie światła nie stało się zbytecznem mimo teoryi elektromagnetycznej, gdyż metody badań w obu działach są tak różne, że podział atomistyki na atomistykę materyi i elektronikę pozostanie usprawiedliwiony.

Oprócz tego istnieje od kilku lat jeszcze trzeci dział, który dzisiaj jeszcze nie daje się połączyć z resztą fizyki, t. j. atomistyką energii — ale w te kwestye wchodzić nie będziemy, gdyż są one przedmiotem oddzielnego referatu.

W każdym z owych dwóch działów, w atomistyce materyalnej i w elektronice, znów rozróżnić można zjawiska związane z pojęciami atomistycznemi i dowodzące słuszności atomistyki w sposób jakościowy, albo też ilościowy. Pierwszego rodzaju zjawiska są to takie, których zrozumienie wymaga przyjęcia struktury, złożoności materyi i elektryczności z oddzielnych jednostek, cząstek, ale bez względu na wymiary i liczbę tych cząstek, tak, że też odwrotnie zjawiska takie nie dają klucza do wnioskowania o wymiarach lub liczbie cząsteczek składowych, podczas gdy zjawiska drugiego rodzaju zależne są od tych wielkości.

1) Do pierwszej kategoryi należą przedewszystkiem zmiany stanów skupienia, które stanowiły historycznie pierwszy argument uzasadniony za przyjęciem hipotezy atomistycznej. Że taka sama chemicznie substancya występować może w trzech różnych stanach skupienia (w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia), trudno inaczej sobie wytłumaczyć jak przyjęciem, że jej cząsteczki składowe są niezmienne, tylko w tych trzech wypadkach znajdują się w odmiennych warunkach układu i ruchu.

Nawiasem wspominając dzisiaj wypada nam zreformować tradycyjne rozróżnienie stanów: gazowego, ciekłego i stałego. Między gazowym i ciekłym stanem istnieje przejście ciągłe (powyżej temperatury krytycznej) i wogóle niema ró-

żnicy zasadniczej z wyjątkiem zjawisk powierzchniowych, a dalszym ciągiem tych przejść ciągłych stopniowych są ciała stałe, amorficzne, bezpostaciowe. Są to poprostu ciecze, zazwyczaj w stanie podchłodzonym, o wielkim tarciu wewnętrznem, a zatem wielkiej sprężystości postaciowej, o drobinach nieregularnie, przypadkowo rozmieszczonych. Natomiast zasadniczo różny jest stan krystaliczny, o regularnym uporządkowanym układzie drobin. Właściwie wypada nam zatem rozróżnić dwa stany skupienia: bezpostaciowy (z włączeniem cieczy i gazów) oraz stan krystaliczny, albo właściwie tyle modyfikacyi krysztalicznych, ile dana substancya wytworzyć potrafi.

2) W związku z tem wymieniamy na drugim miejscu w rzędzie zjawisk pierwszej grupy naczelne prawo krystalografji: prawo wymiernych wskaźników. Prawo to, z którego Bravais, Sohncke, Schönflies i inni wyprowadzili swe teorye siatek przestrzennych, regularnych zbiorowisk punktów i t. d. byłoby niepojęte i niezrozumiałe, gdyby kryształy nie składały się z drobnych jednakowych i regularnie ustawionych cząstek składowych.

Cząstki składowe zwykle nazywa się w krystolografii drobinami (Krystallmoleküle), ale trzeba się wystrzegać łączenia błędnych pojęć z tem słowem.

Pojęcie drobiny jest ściśle określone dla stanu gazowociekłego, gdyż tutaj drobiny prowadzą żywot niezależny i tylko w obrębie tego stanu mamy metody określenia ciężaru drobinowego. W ciałach stałych (a raczej krystalicznych) nie potrafimy oznaczyć ciężaru drobinowego: metody kryoskopijne dla aliażów amalgamów i t. p. określają tylko wielkość tę dla cieczy ale nie dla ciała stałego. Zdaje się wogóle, że w tym stanie drobiny nie są jednostkami całkiem odrębnemi, wzajemnie niezależnemi, i że układ krystalograficzny wpływa wybitnie na właściwości nie tylko fizyczne, ale i chemiczne.

Czy zatem pojęcie drobiny może być przeniesione na stan skupienia stało-krystaliczny, jak w tym stanie określić to pojęcie, jak oznaczyć ciężar drobinowy, czy np. odmienne właściwości fosforu żółtego i czerwonego pochodzą z odmiennego składu drobin czy z odmiennego ich układu krystalograficznego — to są fundamentalne kwestye, na które jeszcze

nie potrafimy dać odpowiedzi wyczerpującej, gdyż wogóle wiadomości nasze w dziedzinie fizyki i chemii ciał krystalicznych są jeszcze bardzo niedostateczne.

3) Najdobitniejszy argument za atomistyką tworzą jednak zjawiska chemiczne, mianowicie zasadnicze prawo chemii — prawo wielokrotnych stosunków, dzięki któremu też Dalton stał się właściwym twórcą nowoczesnej atomistyki. Mówi się czasem, że prawo to jest dowodem atomistycznej struktury materyi. To oczywiście dosłownie biorąc nie jest słusznem, wszak Ostwald potrafił napisać podręcznik chemii bez przyjęcia atomów, więc nie może być mowy o dowodzie, o konieczności logicznej. Zdaje mi się, że wogóle właściwe „dowody“ istnieją tylko w matematyce i logice, a w naukach przyrodniczych zawsze tylko można mówić o prawdopodobieństwie jakiegoś twierdzenia, o użyteczności jakiejś teoryi, choć czasem to prawdopodobieństwo może być tak wielkie, że w praktyce wolno nam prowizorycznie mówić o pewności i konieczności. Tylko w tem znaczeniu także dla krótkości będziemy używać wyrażenia „dowód“.

Z prawem wielokrotnych stosunków łączą się i inne prawidła chemiczne, które również umacniają założenia teoryi o budowie atomistycznej materyi, jak np. prawidła co do liczby możliwych izomerów, jak cały zakres zjawisk objętych stereochemią. Kto jak n. p. Mach wobec takich zjawisk odrzuca tłómaczenie atomistyczne i ogranicza się na skonstatowaniu nagich faktów, popełnia podobne „sacrificium intellectus“, jak ten kto odrzuca teoryę ewolucyi świata organicznego.

Dotychczas była mowa o jakościowych dowodach atomistyki materyalnej. Stąd przechodzimy odrazu do atomistyki elektrycznej zapomocą praw elektrolizy. Już Helmholtz 1881 rzucił myśl, że elektryczność może posiada strukturę atomistyczną, ponieważ w elektrolizie każdy jednowartościowy ion jakiejkolwiek substancyi jednakowy transportuje nabój, dwuwartościowy — dwukrotny, trzywartościowy — trzykrotny itd., a nigdy obecności nabojów ułamkowych skonstatować nie można.

Wszak jest to poprostu znowu prawo wielokrotnych stosunków Daltona, tylko rozszerzone na elektryczność, w formie nieco odmiennej i o tyle prostszej, że liczba n określająca wielokrotność stosunku w jakim elektrony się wiążą

z atomami może być tylko 1, 2, 3, 4. Większej wartościowości nie spotykamy w elektrochemii.

Podkreślam jeszcze raz wspólną cechę dotychczas omawianych zjawisk: że stanowią one jakościowe dowody atomistyki i elektroniki, ale same przez się nie dają żadnych wskazówek co do wielkości atomów. Pokazuje się to najoczywiściej w tem, że w obrębie całej klasycznej chemii nie występuje nigdzie pojęcie bezwzględnego ciężaru atomowego, tylko chodzi o względne ciężary atomowe np. względem wodoru czy tlenu. Zatem też nic nie przeszkadzałoby nam przyjąć atomy dowolnie małe, powiedzmy nawet nieskończenie małe, tak że substancya zachowywałaby się najzupełniej jak substancya jednorodna, ciągła — i byłoby to już tylko problemem sporu dla filozofów, czy przypuszczając taką quasi ciągłą substancyę, składającą się z nieskończenie małych atomów w nieskończenie małych odstępach, głosimy teoryę ciągłości czy teoryę atomistyczną.

Ale całkiem odmiennie przedstawia się ta sprawa w świetle dowodów innego rodzaju: t. j. ilościowych, dających wskazówki wyraźne co do liczby i rozmiarów drobin, atomów, elektronów. Jako historycznie pierwsze wymienić tu wypada przedewszystkiem pewne zjawiska nieodwracalne, wobec których termodynamika jest bezsilna, podczas gdy teorya kinetyczna je wyjaśnia w nadzwyczajnie prosty sposób, przyczem na każdym kroku się okazuje słuszność jej pojęć podstawowych. Mam tu na myśli zjawiska lepkości, przewodnictwa cieplnego i dyfuzyi gazów, które od czasów prac Clausiusa i Maxwella są polem popisowem dla teoryi kinetycznej gazów.

Wiadomo, że cały szereg zjawisk został przepowiedziany przez teoryę kinetyczną, a następnie dopiero doświadczalnie stwierdzony, jak przybliżona wielkość spółczynników przewodnictwa cieplnego i dyfuzyi, niezależność spółczynników lepkości i przewodnictwa cieplnego od ciśnienia gazu, wzrost współczynnika dyfuzyi proporcyonalnie do rozrzedzenia gazu. Nadzwyczaj ciekawe są owe specyalne zjawiska, które przy rozrzedzaniu gazów występują na ścianach naczynia i wogóle na powierzchniach stałych, mianowicie ślizganie się gazu przy ruchu mechanicznym i skok temperatury przy przewodnictwie ciepła.

Przy wielkich rozrzedzeniach wreszcie, (t. zn. jeżeli droga swobodna drobin jest duża w porównaniu z rozmiarami naczynia) gaz zachowuje się w sposób zupełnie odmienny niż w zwykłych warunkach: na miejsce prawa Poiseuille'a określającego przepływ gazu przez rurkę włoskowatą przychodzi prawo zbliżone do Bunsena prawa o efuzyi gazu, tak że objętość gazów przepływających nie zależą wcale od lepkości, tylko są odwrotnie proporcyonalne do pierwiastka z ich gęstości, dalej, że w mieszaninie gazów każdy składnik się porusza ze swoją właściwą prędkością, całkiem niezależnie od innych. Ilość ciepła prowadzonego przez warstwę takiego gazu nie zależy wcale od grubości warstwy, a jest proporcyonalna do jego ciśnienia. Najdziwniejsze jednak to, że w naczyniu, którego części różną posiadają temperaturę, ciśnienia przez gaz wywierane na ściany są nierówne, że w miejscach cieplejszych są większe, w stosunku pierwiastka z temperatury bezwzględnej, niż w miejscach chłodniejszych. Wiemy obecnie, że na tych zjawiskach, dopiero w ostatnich latach bliżej poznanych, polega znany radyometr Crookesa, a odmienną udoskonaloną formę takich przyrządów wprowadził niedawno duńczyk Knudsen jako t. zw. manometr bezwzględny celem mierzenia prężności bardzo rozrzedzonych gazów.

Wszystkie te zjawiska wynikają jako proste, naturalne konsekwencye z podstawowych pojęć teoryi kinetycznej, a w podobny sposób znów mechanizm nieodwracalnych zjawisk elektrycznych tłumaczy się na podstawie elektroniki. Chodzi tu przedewszystkiem o przewodzenie elektryczności. Od czasów Hittorfa, Arrheniusa i Kohlrauscha rozumiemy mechanizm przewodzenia elektrolitów, a badania szeregu nowszych badaczy, zwłaszcza J. J. Thomsona i jego uczniów wyjaśniły w ogólnych zarysach owe zawiłe zjawiska przewodzenia elektryczności w gazach, które od czasów Faradaya uchodziły za jedną z najciekawszych zagadek fizyki. Wspomnę jeszcze o teoryi przewodnictwa metalicznego, o wytłumaczeniu prawa Wiedemanna-Franza, wreszcie przypomnę nowsze badania teoretyczne nad dyspersyą i absorpcyą światła, nad optycznemi właściwościami metali — wszędzie się okazała płodność teoryi elektronowej, wszędzie dzisiejszy postęp polega na eksploatacyi myśli przez nią rzuconych.

Jest to rzecz charakterystyczna, że te zjawiska nieodwra-

calne są ściśle związane z liczbą drobin, atomów, elektronów. Na tej podstawie Loschmidt pierwszy zdołał określić rząd wielkości liczby drobin ze zjawisk dyfuzyi, tak samo też można oznaczyć przybliżone rozmiary ionów z przewodnictwa elektrycznego, a liczbę elektronów dyspersyjnych ze zjawisk dyspersyi światła.

Przejdźmy obecnie do zjawisk odwracalnych, czyli do stanów równowagi termodynamicznej. Na tem polu dokonała teorya znacznych postępów w ostatnich latach. Poznano bowiem, że zjawiska te objawiają się nam odmiennie, jeżeli się nań zapatrujemy ze stanowiska makroskopijnego, a odmiennie z punktu widzenia mikroskopijnego. Przebieg makroskopijnych zjawisk odwracalnych jest zgodny z drugą zasadą termodynamiki — zjawiska te dają się zatem równie dobrze wytłumaczyć sposobem kinetyczno-atomistycznym jak powołaniem się na zasady termodynamiki; nie dają one nam żadnego sposobu określenia struktury materyi, liczby drobin itd. Przeciwnie—pewne nowo zbadane zjawiska, które dla krótkości określiłem wspólną nazwą: „mikroskopijne". One sprzeciwiają się przyjętym zapatrywaniom termodynamicznym, ich obecność jest dowodem atomistyczno-drobinowej struktury i z nich wnosić można o liczbie drobin. Należą do tego przedewszystkiem ruchy Browna i opalescencya gazów i cieczy.

O tych zjawiskach wspomniałem już na Zjeździe we Lwowie w r. 1907, ale ponieważ od tego czasu na tem polu znaczne uczyniono postępy, a przedmiot wiąże się z zasadniczem zagadnieniem atomistyki, czy teoryi kinetycznej, więc kilka słów pozwolę sobie jeszcze dorzucić.

Pod zasadniczem zagadnieniem teoryi kinetycznej rozumieć należy pogodzenie atomistyczno-kinetycznego poglądu na materyę ze stanowiskiem termodynamicznem, czy też rozstrzygnięcie między niemi. Od dawien dawna wiadomo, że istnieje pewna sprzeczność, wynikająca wprost z ogólnych podstaw tych teoryi, gdyż według teoryi kinetycznej możliwe byłyby także takie zjawiska, które są sprzeczne z drugą zasadą termodynamiki. Już ów słynny demon Maxwella był dowodem, że z punktu widzenia kinetyki druga zasada termodynamiki dałaby się obalić, możnaby energię mechaniczną wytwarzać kosztem ciepła pochodzącego z zimnego otoczenia, gdyby można działać dowolnie na indywidualne drobiny —

albo n. p. gdyby można skonstruować wentyl jednostronny i tak czuły, żeby się pod naciskiem jednej, czy kilku drobin otwierał. Druga zasada byłaby zatem tylko słuszna z punktu widzenia ludzkiej niezręczności, niedoskonałości naszych środków techniczych.

Co więcej teorya kinetyczna tłumaczy wszystkie zjawiska mechaniczne, przez przyjęcie sił konserwatywnych, a prawa mechaniki sprowadzają się ostatecznie do zasady Newtona: $m\frac{d^2x}{dt^2}=X$, w której występuje różniczka czasu dt tylko w kwadracie, to znaczy, że równie dobrze można zaopatrzyć ją znakiem dodatnim, jak ujemnym, czyli, że każdy ruch konserwatywny może się odbywać nie tylko w miarę czasu postępującego, ale też równie dobrze cofającego się. Wszystkie zjawiska mechaniczne mogą zatem też przebiegać w kierunku przeciwnym do tego, w jakim chwilowo przebiegają, to znaczy: tak jak gdyby czas się cofał wstecz. A zatem druga zasada termodynamiki zostałaby odwrócona: entropia dążyłaby nie do maximum, tylko do minimum.

Zarzut ten, który istotnie odstraszał cały szereg pierwszorzędnych uczonych od teoryi kinetycznej, został do pewnego stopnia wyjaśniony przez Boltzmana twierdzeniem, że owe zjawiska „wsteczne", niezgodne z zasadą entropii, wprawdzie są możliwe, ale są nadzwyczajnie nieprawdopodobne, tak że w praktyce ich nie dostrzegamy.

Tak samo n. p. jeżeli nasypiemy do pudełka warstwę maku czarnego, a na nią równą warstwę maku białego i jeżeli tym pudełkiem potrząsamy, to ziarnka czarne i białe się z czasem pomieszają. Możliwem byłoby teoretycznie także wykonanie takich ruchów, któreby ziarna czarne od białych napowrót oddzieliły, ale w praktyce zawsze tylko spostrzeżemy postępujące zmieszanie, aż mniej więcej w każdej części równie wiele będzie czarnych i białych ziarnek.

Przykład ten ilustruje zjawisko znane nam jako dyfuzya gazów, tlenu i azotu, początkowo rozdzielonych. Dyfuzya taka następuje samodzielnie i termodynamika dowodzi, że podczas niej entropia wzrasta (w związku z tem „parodox Gibbsa"). Przeciwne zdarzenie, automatyczne rozdzielenie powietrza na tlen i azot jest wykluczone według termodynamiki. Według teoryi kinetycznej jest ono możliwe, ale nadzwyczajnie nie-

prawdopodobne. Łatwo n. p. sposobem Boltzmanna udowodnić, że równomierne rozmieszczenie tlenu i azotu w jednym centymetrze kubicznym jest mniej więcej 10^{19} razy prawdopodobniejsze niż zupełne ich rozdzielenie; nic zatem dziwnego, że w praktyce obserwujemy tylko pierwszy wypadek.

Tłomaczenie Boltzmanna jest niewątpliwie słuszne, ale jeszcze sprawy nie wyczerpuje. W omówionym właśnie wypadku system drobin gazowych dążyć będzie do stanu najprawdopodobniejszego, do maximum entropii, ale łatwo wymyślić inne rodzaje systemów mechanicznych, gdzie tak nie będzie. Wyobraźmy sobie n. p. szereg punktów materyalnych nawleczonych, w jednakowych odstępach, na nitkę kauczukową. Jeżeli udzielimy punktom tym pewnych prędkości, to powstanie ruch peryodycznie się powtarzający i system nie będzie dążyć do stanu wyrównanego, najprawdopodobniejszego, w którym każdy punkt by posiadał przeciętnie jednakową energię kinetyczną. Takie wypadki są zapewne tylko osobliwymi wyjątkami, liczba ich zapewne w porównaniu z normalnymi wypadkami, zgodnymi z zasadą wzrastania entropii, będzie tak mała jak mnogość liczb wymiernych w stosunku do mnogości liczb niewymiernych. Ale zawsze widać, że potrzeba bliższego określenia warunków charakteryzujących owe systemy normalne, w przeciwieństwie do systemów wyjątkowych.

Boltzmann jako kinetyczną miarę entropii uważa słynną funkcyę H, albo raczej ujemną jej wartość, określając ją jako logarytm prawdopodobieństwa danego układu. W poprzednio omówionym przykładzie łatwo możemy się porozumieć co do znaczenia „prawdopodobieństwa“, ale jak to pojęcie ogólnie określić? Jak wogóle może być mowa o prawdopodobieństwie — zatem o przypadku — wobec zjawisk wynikłych z danych warunków początkowych pod działaniem określonych praw mechaniki?

Ściślejsze ujęcie tych rozważań i usunięcie wspomnianych już trudności jest zadaniem działu fizyki, zapoczątkowanego już niegdyś przez Maxwella: mechaniki statystycznej, polegającej na badaniu prawideł, którym podlegają statystyczne mnogości systemów mechanicznych. Oprócz ostatniego dzieła Gibbsa, poświęconego temu przedmiotowi, wymienić trzeba tu zwłaszcza prace Einsteina, Jeansa, Herza, Silber-

steina, wreszcie świeżo ogłoszoną rozprawę Jana Kroò, w której znajdujemy pewne kryterya pozwalające nam w niektórych wypadkach z góry osądzić, czy system dany jest normalny, to znaczy czy dąży do wyrównania czy też nie. Do całkowitego wyjaśnienia wszelkich z tem związanych zagadnień jeszcze nam daleko, ale przecież to zdaje się rzeczą pewną, że systemy mechaniczne takie jakie przyjmuje teorya atomistyczno-kinetyczna, muszą się w ogólnych zarysach, makroskopijnie widziane, zachowywać zgodnie z termodynamiką. Pod tym zatem względem zarzuty podnoszone przeciwko kinetyce nie są słuszne.

Całkiem odmiennie przedstawia się jednak ta sprawa, gdy śledzimy takie zjawiska sposobem mikroskopijnym. Druga zasada jest wynikiem prawdopodobieństwa, to znaczy prawa wielkich liczb, ponieważ jednak liczba drobin nie jest nieskończenie wielka, więc wciąż muszą także istnieć pewne zmienne zboczenia przypadkowe od normalnego przeciętnego toku rzeczy, i to tem większe, im mniejsza liczba drobin biorących udział w danem zjawisku. Dostrzegalne będą tu zboczenia zatem tylko, o ile śledzić potrafimy niezbyt liczne gromady drobin — stąd nazwa „mikroskopijne".

Przykład tego rodzaju jest oddawna znany: owe nierówności temperatury, określone Maxwella prawem o rozdziale prędkości — tylko nie nadaje się on do kontroli doświadczalnej, bo nie mamy sposobu bezpośredniego mierzenia temperatury drobnych ciałek.

Do obserwacyi nadają się jednak nierównomierności ciśnienia, oraz nierównomierności gęstości lub koncentracyi. Pierwsze z nich mogą być uwidocznione ruchami, które one powodują, jak n. p. ruchy Browna, a drugie zjawiskiem Tyndalla: opalescencyą ośrodka, lub jeżeli chodzi o zawiesiny cząstek ultramikroskopijnych, wprost liczeniem cząstek zawartych w danej przestrzeni (Svedberg). O ruchach Browna już tyle pisano i mówiono w ostatnich latach, że zbytecznem by było powtarzanie tych rzeczy. A o zjawiskach opalescencyi gazów i cieczy, występujących wyraźnie zwłaszcza w punkcie krytycznym, obszerniej mówiłem na Zjeździe w r. 1907; obecnie tylko dodam, że teorya moja została podjęta przez Einsteina i że została uzupełniona dokładniejszem ilościowem

obliczeniem zdolności absorbującej i rozpraszającej takiego ośrodka.

Chciałbym tylko zwrócić uwagę na proste prawo matematyczne, rządzące tymi przypadkowemi anomaliami. Jeżeli gramy w taką grę hazardową, że przy każdej próbie równie prawdopodobnem jest zyskanie jak stracenie jednostki, to prawdopodobieństwo zyskania albo też stracenia r jednostek w ciągu n prób wynosi: $\frac{1}{2^n}\frac{n!}{\frac{n-r}{2}!\ \frac{n+r}{2}!}$ z czego łatwo się oblicza, że prawdopodobny zysk, albo strata, przy n próbach wynosi $\sqrt{n}$, jeżeli n jest liczbą wielką.

Podobnie drobina w gazie spoczywającym równie dobrze może się poruszać na prawo jak na lewo, a w raz obranym kierunku porusza się tylko przez nader krótki przeciąg czasu, aż zderzenia z innemi drobinami zmienią jej kierunek. Każdorazowe przesunięcia dodatnie i ujemne są równie prawdopodobne, zatem średnie przesunięcie całkowite, osiągnięte po upływie czasu t musi być proporcyonalne do $\sqrt{t}$. To samo odnosi się do przesunięć cząstki zawieszonej w cieczy i wykonującej ruchy Browna.

Tak samo też rozważajmy element przestrzeni, napełniony gazem idealnym i rozdzielony na dwie połowy. Dla każdej drobiny pobyt w jednej i drugiej połowie jest równie prawdopodobny; a jeżeli w całości się znajduje r drobin, to nie rozdzielą się one dokładnie na równe części, tylko prawdopodobnie liczba w jednej części będzie o $\sqrt{r}$ większa niż w drugiej. Procentowe zgęszczenie lub rozrzedzenie jest zatem proporcyonalne do $\frac{1}{\sqrt{r}}$, więc nierówności tem silniej występują, im mniejsza liczba drobin. Tego rodzaju obserwacye dają zatem bezpośredni sposób oznaczenia tej liczby.

Analogiczne zjawiska muszą też występować w dziedzinie elektryczności. Dotychczas stwierdzono je w jednym tylko wypadku, który właściwie należy do zjawisk nieodwracalnych, tj. w wahaniach liczby cząstek β i α, wysyłanych przez ciała promieniotwórcze (badania Schweidlera, Rutherforda i Geigera). Tu wszakże z wielką precyzyą stwierdzić dała się zgodność wzoru, zupełnie analogicznie do poprzednich przykładów wyprowadzonego.

Po omówieniu jakościowych dowodów atomistyki, oraz zjawisk tłumnych, ale uwydatniających liczbę drobin czy atomów, przechodzimy wreszcie do trzeciej kategoryi zjawisk, do dowodów najoczywistszych, t. j. izolacyi i obserwacyi pojedyńczych atomów. Jeżeli chodzi o pojedyńcze drobiny materyalne, to musimy do tej kategoryi zaliczyć także owe ruchy Browna, gdyż cząstki zawiesin występują w nich zupełnie w roli dużych drobin, ale jeżeli chodzi nam o atomy, to takiemi zdobyczami dotychczas poszczycić się może tylko atomistyka elektryczności.

Dużego rozgłosu nabyły owe słynne doświadczenia Rutherforda i Geigera, oraz Regenera, w których liczono cząstki α i nabój ich, ale tu chodziło o atomy dodatnio elektryczne, poruszające się z ogromną szybkością i wskutek tego wywołujące specyalne zjawiska. Jeszcze ciekawsze są jednak doświadczenia Millikana, stanowiące ostateczne wydoskonalenie metody, wymyślonej przed 10 laty przez J. J. Thomsona i dalej opracowanej przez H. A. Wilsona, Ehrenhafta i innych, w których mierzono naboje rzędu 10^{-10} jednostek elektrostatycznych (dodatn. lub ujemn.), znajdujące się na mikroskopijnie drobnych kropelkach oliwy, w powietrzu się unoszących. Ruch takiej kropelki, dający się śledzić całemi godzinami, opadanie jej pod wpływem ciężkości, wznoszenie się wskutek zastosowania odpowiednich sił elektrycznych, umożliwia określenie jej masy oraz naboju (przy pomocy prawa Stokesa) ze zdumiewającą dokładnością. Pokazało się, że owe naboje są wprawdzie różnie wielkie, ale zawsze są dokładnemi wielokrotnościami liczby $4{\cdot}891 \,.\, 10^{-10}$, którą zatem jako ów atom elektryczny uważać musimy.

Zastanówmy się obecnie, jak z punktu widzenia tych wszystkich badań dokonanych w ostatnich latach przedstawia się kwestya liczby i rozmiarów atomów. W literaturze naukowej znajduje się kilkadziesiąt różnych t. zw. sposobów określenia rozmiarów drobinowych, gdyż tak w fizyce nazywają prawie każdy rachunek, z którego wynika coś rzędu wielkości 10^{-8} cm. Ale jeżeli szukamy racyonalnych i ścisłych metod — to ostanie się z nich bardzo niewiele.

Dopóki chodziło tylko o rząd wielkości, można było się oprzeć na tradycyjnej metodzie kinetycznej teoryi gazów, pochodzącej od Loschmidta i polegającej na obliczeniu drogi

swobodnej $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \delta^2}$ ze zjawisk dyfuzyi, albo lepkości lub przewodnictwa cieplnego i skombinowania jej z objętością drobin $\frac{4}{3} n \pi \delta^3$. Dziś to nam nie wystarcza, bo liczbowy wynik rachunku zależeć musi od nieznanego nam prawa sił międzydrobinowych, które wpływać muszą na długość drogi swobodnej. Także druga dana, rzeczywista objętość drobin nie da się dokładnie oznaczyć, po pierwsze bo prawo Van der Waalsa, którego tu używano, nie jest dokładnie ważne, a przedewszystkiem bo drobiny wogóle nie posiadają rzeczywistej objętości, w dawnem tego słowa znaczeniu. Przestarzały pogląd, jakoby drobiny były ziarnami kulistemi o niezmiennej wielkości, jest zupełnie sprzeczny z dzisiejszym stanem nauki i utrzymuje się tylko jeszcze dlatego, że ułatwia nam wyobraźnię, dzięki temu że często widujemy, jak się grywa w bilard.

Tem więcej dziś porzucić trzeba metody oznaczenia liczby drobin przy pomocy spółczynnika załamania optycznego, albo stałej dielektrycznej, gdyż hipoteza Clausiusa-Mosottiego o strukturze dielektryków, służąca im za podstawę, dzisiaj już tylko z historycznego punktu widzenia nas interesuje, jako zabytek naiwnych przedelektronowych czasów. Tak zatem wszystkie liczby podane n. p. w O. E. Meyera „Gastheorie“ są bezpodstawne.

Dzisiaj mamy tylko dwie drogi do oznaczenia tych wielkości: jedną opartą na ruchach Browna i pokrewnych zjawiskach, drugą na wspomnianych poprzednio sposobach bezpośredniego określenia naboju elektronowego. Możnaby jeszcze pomyśleć o metodzie opartej na zjawiskach opalescencyi gazów, na absorpcyi światła słonecznego w atmosferze (Rayleygh) ale metoda ta podlega znacznym trudnościom doświadczalnym, a co ważniejsze także pewnym zarzutom teoretycznym, tak, że nie może obecnie konkurować ze sposobami poprzednio wymienionymi.

Według pomiarów wykonanych przez Perrina, wspólnie z Dąbrowskim i Chaudesaigues nad ruchami Browna wynikałoby $3{\cdot}17 \, . \, 10^{19}$ jako liczba drobin zawartych w centymetrze kubicznym gazu w normalnym stanie. Zdaje się, że określenie naboju elektronowego przy pomocy promieni α większym podlega błędom doświadczalnym, natomiast oznaczenie jego metodą kropelek opadających, przez Millikana, zasługuje za-

pewne dzisiaj na największe zaufanie. Łącząc jego wynik ze znanym równoważnikiem elektrolitycznym, otrzymujemy zamiast poprzednio podanej liczby wartość: $2{\cdot}67 \cdot 10^{19}$. Porównując te dwa oznaczenia widzimy, że metoda Millikana jest bezpośredniejsza i że wynik jej jest średnią wartością wielkiej liczby oznaczeń bardzo mało się różniących między sobą, dla tego możnaby ją uważać za pewniejszą, ale nie wiadomo na razie co zarzucić owym oznaczeniom pierwszego rodzaju (opartym na ruchach Browna i na równowadze grawitacyjnej zawiesin), chyba może zbyt wielką koncentracyę używanych zawiesin (gdyż wielkość koncentracyi według badań Svedberga wybitny wywiera wpływ). Dopóki jednak te pomiary nie zostaną powtórzone przez większą liczbę badaczy, niepodobna osądzić na pewno, która z tych dwóch liczb więcej się zbliża do rzeczywistości.

Pozostaje nam do omówienia część najciekawsza, ale jeszcze najmniej dojrzała atomistyki: synteza spekulacyi atomistycznych i elektronowych, czyli badania nad strukturą, nad wewnętrzną budową atomów. Że w ogóle o tych problemach dzisiaj na seryo, naukowo, można dyskutować, to jest nadzwyczajny doniosły postęp ostatnich kilkunastu lat. O wynikach pewnych, ściśle uzasadnionych dzisiaj jeszcze mowy nie ma, gdyż spekulacye różnych badaczy, zależnie od punktu wyjścia, całkiem odmienną przybierają postać i próby połączenia ich dotychczas pozytywnego rezultatu nie wydały.

Pewna jest jedna rzecz: że atomy muszą się składać z większej liczby oddzielnych elektronów ujemnych i równoważnego naboju dodatniego, ale liczba ich i sposób powiązania z ową zagadkową elektrycznością dodatnią są nieznane. Najsławniejszą i najwięcej szczegółowo wypracowaną jest teorya J. J. Thomsona, oparta na rozważaniach co do stałości równowagi wewnętrznej struktury atomowej i co do związku z peryodycznym systemem atomicznym, według której atomy byłyby złożone z dodatniego naboju elektrycznego, wypełniającego z jednostajną gęstością przestrzeń kalistą, oraz z elektronów ujemnych, ustawionych w jej wnętrzu w warstwach spółśrodkowych.

Dawniej przypisywano całą bezwładność owym elektronom, więc sądzono, że tysiące ich muszą się składać na jeden atom, tymczasem nowsze badania Crowthera nad rozprasza-

niem promieni β przez materyę, wraz z teoretycznemi obliczeniami Thomsona wskazywałyby, że liczba ich równa się tylko mniej więcej ośmiokrotnemu ciężarowi atomowemu (względem wodoru). W takim razie bezwładność swoją materya musiałaby zawdzięczać przedewszystkiem elektryczności dodatniej, to jest temu co dotychczas jest najwięcej zagadkowem, i na co dopiero dalsze badania nad promieniami kanałowymi, w ostatnich czasach tak świetnie poprowadzone przez Thomsona, może rzucą pewne światło. Thomson pokazał, że jego teorya mogłaby także wytłomaczyć niestałość budowy atomowej, występującą w pewnych wypadkach, oraz wyrzucanie cząstek β, ale większą trudność sprawia wyjaśnienie czemu w innych razach rozkład atomu połączony jest z wyrzucaniem cząstek α.

Te zasadnicze zjawiska promieniotwórczości zaś tworzą punkt wyjścia teoryi Starcka o budowie atomu z „archionów“. Przeciwnie znów Rutherford w świeżo ogłoszonej pracy, opartej na zjawiskach absorpcyi promieni α i β, wyłuszcza teoryę, że atomy są złożone z silnego naboju centralnego (zapewne dodatniego) i dokoła niego w przestrzeni kulistej równomiernie rozmieszczonego naboju przeciwnego.

Nowe trudności podnoszą się, jeżeli chcemy wytłomaczyć zjawiska absorpcyi i dyspersyi światła. Z góry możnaby przypuścić, że wszystkie elektrony pewien udział brać będą w drganiach elektromagnetycznych; później zdawało się, że liczba elektronów odpowiadających na drgania elektromagnetyczne w gazach jest pewną niewielką wielokrotnością ciężaru atomowego. Nowsze badania jednak wykazały, że w licznych wypadkach z pewnością liczba „elektronów dyspersyjnych“ jest bez porównania mniejsza niż liczba atomów, tak, że na tysiące albo dziesiątki tysięcy atomów przypada tylko jeden elektron dyspersyjny.

Która z różnych dróg rozumowania tu nakreślonych się okaże najwłaściwszą, jak dojdziemy do syntezy łączącej te wszystkie części składowe w jeden całkowity obraz struktury atomu, tego dzisiaj osądzać nie możemy. Ale to nam daje wiarę powodzenia w tych usiłowaniach, że przynajmniej widzimy przed sobą drogi wiodące do postępu — a między niemi zwłaszcza badania nad rozpraszaniem promieni α i β oraz badania promieni kanałowych wydają się obiecującemi.